УДК 536.46+621.9

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ПОКРЫТИЙ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ЧАСТИЦАМИ С УЧЕТОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

О.Н. Крюкова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
E-mail: lunev@academ.tsc.ru

Предложена модель процесса электронно-лучевой наплавки покрытий с модифицирующими частицами с учетом физико-химических превращений. Процесс растворения описывается на основе формально-кинетического подхода; процессы плавления и кристаллизации – в рамках теории двухфазной зоны. Результатом численного решения задачи является фазовый и химический состав образующегося покрытия, размер зоны термического влияния и ванны расплава в зависимости от параметров, характеризующих режим наплавки.

В настоящее время широкое распространение получили электронно-лучевые технологии обработки материалов, нанесения покрытий, получения неразъемных соединений и т. п. В большинстве случаев такие технологии являются трудоемкими и дорогостоящими, поэтому для предварительного выбора технологического режима большую роль приобретают теоретические исследования технологических процессов. Известные к настоящему времени математические модели высокотемпературных технологических процессов, в основном, обращают внимание на чисто тепловые процессы: теплопроводность, плавление, кристаллизацию, испарение. По значению температуры, достигавшейся в зоне обработки, авторы различных работ судят о фазовой структуре материалов.

В данной работе предпринята попытка учесть влияние реальных физико-химических процессов (таких как растворение твердых частиц в расплаве, химические превращения в твердой и жидкой фазах и др.) на фазовую структуру формирующихся покрытий при различных режимах термической обработки.

Математическая постановка задачи о формировании фазовой и химической структуры покрытия в процессе электронно-лучевой наплавки с модифицирующими частицами [1] включает уравнение теплопроводности [2]

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}(\lambda\frac{\partial T}{\partial x})+\frac{\partial}{\partial y}(\lambda\frac{\partial T}{\partial y})+$$
$$+Q_{ch}+Q_p\varphi-\frac{(\varepsilon\sigma(T^4-T_0^4)-q_e)}{H} \qquad (1)$$

и уравнение кинетики растворения для частиц

$$\frac{\partial\eta_p}{\partial t}=q_m-\varphi\ (T,\eta_p,...). \qquad (2)$$

где c, ρ, λ – теплоемкость, плотность, коэффициент теплопроводности (зависящие от температуры); слагаемое $\varepsilon\sigma(T^4-T_0^4)$ описывает теплоотдачу с поверхности ванны расплава по закону Больцмана; T – температура; Q_{ch} – тепловой эффект химической реакции; Q_p – тепловой эффект растворения частиц в расплаве; η_p – объемная доля нерастворившихся частиц; H – толщина пластины, по которой движется источник или эффективная ширина области, соответствующей зоне термического влияния вглубь массивного образца (во втором случае в (1), в принципе, можно учесть потери тепла вглубь образца за счет введения эффективного коэффициента теплоотдачи без введения третьего измерения).

Энергия в эффективном источнике q_e, движущемся по обрабатываемой поверхности со скоростью V, распределена по закону

$$q_e=\begin{cases}0, & y>h_0;\\ q_0\exp(-(x-Vt)^2/a_t^2), & y\le h_0,\end{cases} \qquad (3)$$

что соответствует пилообразному режиму сканирования [3] электронного луча и включает ширину сканирования h_0 и величину a_t, приближенно равную радиусу электронного луча.

Плотность потока частиц, поступающих в расплав, удовлетворяет уравнению

$$q_m=q_{m0}\exp(-((x-x_a-Vt)^2+y^2)/a_p^2), \qquad (4)$$

где q_{m0} – максимальная плотность потока частиц; величина a_p определяется радиусом трубки, через которую подаются частицы, x_a – расстояние от максимума энерговыделения.

Кинетическая функция φ, характеризующая скорость растворения, в общем случае зависит от температуры, дисперсности, растворимости компонентов друг в друге и локальной гидродинамической обстановки [4, 5]. В модели принята зависимость $\varphi(T)=\varphi_p(\eta_p)k_0\exp(-E_a/RT)$, где R – универсальная газовая постоянная, k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации. Согласно литературным данным [4, 5], если скорость растворения твердых частиц в расплаве лимитируется процессом диффузии, то E_a близка к энергии активации диффузии. Если перенос элементов из твердой фазы в жидкую сопровождается химическим взаимодействием элементов, то E_a является некоторой эффективной величиной, зависящей от преобладания тех или иных процессов. Вид кинетической функции зависит от процессов, определяющих скорость растворения на микроуровне. Константа k_0, в соответствии с известными моделями растворения, определяется характеристиками локального гидродинамического течения в окрестности частицы, попавшей в расплав.

Если частицы нерастворимы в расплаве, то φ=0 (или k_0=0); если вещества, из которых состоят частицы и основа, бесконечно растворимы друг в друге или химический состав образующегося раствора не представляет интереса, то Q_{ch}=0. Варианты модели электронно-лучевой обработки, соответствующие нерастворимым частицам и неограниченной растворимости материалов частиц и основы друг в друге, проанализированы в [6–9]. Если нельзя пренебречь химическими реакциями в растворе, то уравнения (1–4) должны быть дополнены кинетическими уравнениями, а уравнение теплопроводности – объемным тепловыделением вследствие химических реакций

$$Q_{ch} = \rho \sum_{k=1}^{n} h_k (d\eta_k / dt), \qquad (5)$$

где h_k – парциальная энтальпия (образования) k-го вещества, ρ – плотность материала основы, η_k – массовые концентрации индивидуальных веществ и соединений в смеси, n – количество веществ, участвующих в реакциях.

Теплоемкость в (1) вычисляется по различным формулам, зависящим, как и параметры растворения, от типа изучаемой системы [2].

В качестве модельной системы с растворимыми частицами и химическим взаимодействием выберем систему Al+Cu. Процесс растворения этих металлов друг в друге сопровождается химическими и фазовыми превращениями.

В области концентраций 0...0,7 вес. % меди на диаграмме состояния [8]) мы можем выделить 2 химических соединения: CuAl и $CuAl_2$, образование которых идет в соответствии с реакциями

$$\mathrm{Cu + Al \rightarrow CuAl}, \quad \mathrm{CuAl + Al \rightarrow CuAl_2},$$
$$\mathrm{Cu + 2Al \rightarrow CuAl_2}. \qquad (6)$$

Следовательно, запишем кинетическое уравнение для каждой реакции

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial t} = \sigma_\xi - \varphi_1 - \varphi_3, \frac{\partial \eta_2}{\partial t} = \varphi_1 - \varphi_2, \frac{\partial \eta_3}{\partial t} = \varphi_2 + \varphi_3, \qquad (7)$$

где φ_i – функции, зависящие от температуры и концентрации веществ, участвующих в реакциях; σ_ξ – скорость изменения концентрации меди в растворе:

$$\sigma_\xi = \frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{\varphi(\eta_p, T) M_{\mathrm{Al}} M_{\mathrm{Cu}}}{(\xi M_{\mathrm{Cu}} + (1-\xi) M_{\mathrm{Al}})^2},$$

где M_{Cu}, M_{Al} – молярные массы меди и алюминия, ξ – объемная доля материала частиц в растворе, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \varphi(T, \eta_p, ...),$$

C_m – массовая доля меди в растворе, следующая из соотношения:

$$C_m = \frac{\xi M_{\mathrm{Cu}}}{\xi M_{\mathrm{Cu}} + (1-\xi) M_{\mathrm{Al}}}. \qquad (8)$$

В соответствии с законом действующих масс и законом Аррениуса, запишем

$$\varphi_1 = \eta_1 \eta_4 k_{01} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{RT}\right], \quad \varphi_2 = \eta_2 \eta_4 k_{02} \exp\left[-\frac{E_{a2}}{RT}\right],$$
$$\varphi_3 = \eta_1 \eta_4^2 k_{03} \exp\left[-\frac{E_{a3}}{RT}\right].$$

Константы скоростей реакций k_{0i}, значения энергий активации E_{ai} и теплот реакций Q_i (i=1,2,3) определим с помощью известных термодинамических формул. Так, константу скорости реакции можно найти с помощью формулы [9]

$$k_{0i} = e \cdot \left[\frac{RT}{N_A h}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S^0_{\text{реак}}}{R}\right],$$

где N_A=6,022·10^{23} – число Авогадро, моль$^{-1}$; h=6,626176·10^{-34} – постоянная Планка, Дж·с; $\Delta S^0_{\text{реак}}$ – энтропия реакции, Дж/(моль·K).

Для каждой из рассматриваемых реакций имеем

$$S_1 = S_{\mathrm{Al}} + S_{\mathrm{Cu}} - S_{\mathrm{AlCu}}, \quad S_2 = S_{\mathrm{AlCu}} + S_{\mathrm{Cu}} - S_{\mathrm{CuAl_2}},$$
$$S_3 = S_{\mathrm{2Al}} + S_{\mathrm{Cu}} - S_{\mathrm{CuAl_2}}.$$

Из справочных данных [10] удается определить все значения энтропии веществ и соединений, кроме энтропии фазы $CuAl_2$: S_{Al}=28,33, S_{Cu}=33,24, S_{CuAl}=32,72 Дж/(моль·K). Отсутствующее значение энтропии образующегося соединения рассчитывается по формуле Истмена [11, 12]

$$S^0_{298} = R\left(\frac{3}{2}\ln A_{\text{ср}} + \ln V_{\text{ср}} - \frac{3}{2}\ln T_{\text{пл}}\right) + a,$$

где $A_{\text{ср}}$ – средний атомный вес, (т. е. молекулярный вес, деленный на число атомов в молекуле) ($A_{\mathrm{CuAl_2}}$=65,02·10^{-24}); $V_{\text{ср}}$ – средний атомный объем ($V_{\mathrm{CuAl_2}}$=11,0872·10^{-30}); $T_{\text{пл}}$ – температура плавления соединения; a – константа, равная 12,5±2 кал/(град·г·атом). Расчеты дают $S_{\mathrm{CuAl_2}}$=–1,223 Дж/(моль·K).

В результате имеем

$$k_{01} = 1{,}64 \cdot 10^{15}; \quad k_{02} = 6{,}8 \cdot 10^{16}; \quad k_{03} = 2{,}1 \cdot 10^{18}\ 1/\text{с}.$$

Энергию активации каждой реакции можно найти из формулы [9]

$$E_{ai} = T(S_i + R).$$

Следовательно, имеем: E_{a1}=33406, E_{a2}=61249, E_{a3}=87185 Дж/моль.

Теплоту образования (энтальпию) для чистых веществ Al и Cu принимаем равной нулю, т. е. h_{Cu}=0 и h_{Al}=0, а энтальпии соединений – h_{CuAl}=39,81, $h_{\mathrm{CuAl_2}}$=–39,75 Дж/моль.

Подставляя (7) в (5) и группируя слагаемые с одинаковыми φ_i, получим выражения для теплот реакций Q_i, Дж/моль (i=1,2,3):

$$Q_1 = \frac{\rho_{\mathrm{Cu}}}{M_{\mathrm{Cu}}}(h_{\mathrm{CuAl}} - h_{\mathrm{Cu}}) = 5{,}61 \cdot 10^3,$$

$$Q_2 = \frac{\rho_{\mathrm{Cu}}}{M_{\mathrm{Cu}}}(h_{\mathrm{CuAl_2}} - h_{\mathrm{CuAl}}) = -11{,}22 \cdot 10^3,$$

$$Q_3 = \frac{\rho_{\mathrm{Cu}}}{M_{\mathrm{Cu}}}(h_{\mathrm{CuAl_2}} - h_{\mathrm{Cu}}) = -5{,}61 \cdot 10^3.$$

Температуры ликвидуса T_{liq} и солидуса T_{sol} аппроксимируем линейными зависимостями на нескольких интервалах [8]

$$T_{\text{sol}} = a_s + b_s \cdot C_m; \quad T_{\text{liq}} = a_l + b_l \cdot C_m. \tag{9}$$

Граничные условия имеют вид:

$$x \to \pm\infty: \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \tag{10}$$

$$y \to 0: \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0; \tag{11}$$

$$y \to \infty: \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \tag{12}$$

и отражают отсутствие источников тепла при бесконечном удалении от ванны расплава и на торце пластины, принятом за начало отсчета.

В начальный момент времени имеем условия

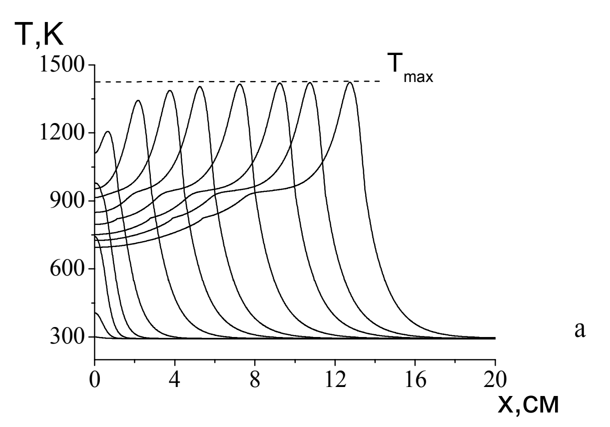
$$t = 0: \quad T = T_0, \eta_l = 0, \ \eta_p = 0, \eta_s = 1. \tag{13}$$

Задачу (1–4), (7), (9–13) решали численно по неявной разностной схеме второго порядка аппроксимации по пространственным шагам и первого по времени с использованием расщепления по координатам и линейной прогонки.

Анализ результатов численного исследования задачи показывает, что по мере продвижения источника вдоль обрабатываемой поверхности устанавливается квазистационарный режим. Этот режим имеет место и для нерастворимых частиц W [13], и для растворимых частиц Ni [2, 6, 7], и для случая ограниченной растворимости частиц Cu, рис. 1.

Максимальная температура $T_{\max}$ вдоль оси движения источника, размер зоны термического влияния y_T, x_T и ванны расплава y_m, x_m; доля частиц на границе зоны термического влияния за движущимся источником $\eta_{p,st}$ (в точке А, рис. 1, *б*) по истечении некоторого времени практически перестают изменяться. Реально расчет идет до тех пор, пока квазистационарный режим не установится с заданной степенью точности. Как в случае растворимых частиц, так и в случае нерастворимых частиц, величины y_T, x_T, y_m, x_m, $T_{\max}$, $\eta_{p,st}$ зависят от технологических параметров.

Для оценки свойств образующегося покрытия наибольший интерес представляет зависимость доли частиц в покрытии от параметров источника для заданных свойств материалов. Распределение η_p для различных t и различных значений плотности мощности источника q_0 показано на рис. 2, *а*. Очевидно, что чем выше плотность мощности источника, тем больше частиц растворяется в ванне расплава. Рис. 2, *б*, *в*, дают представление о распределении химических соединений вдоль оси движения электронного луча при различных значениях технологических параметров. Состав (доля нерастворившихся частиц и доли соединений в растворе) на квазистационарной стадии принимаются за состав получаемого покрытия.



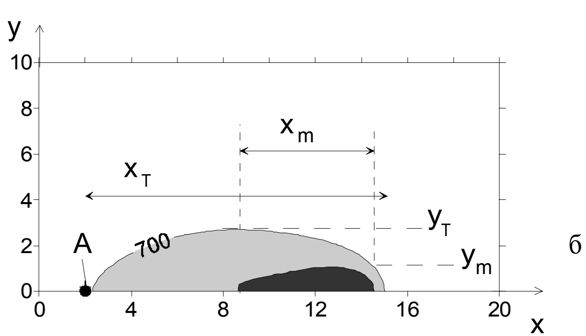


Рис. 1. *Процесс электронно-лучевой наплавки: а) распределение температуры вдоль оси движения источника; б) форма и размер ванны расплава и зоны термического влияния.* $q_0=5\cdot10^3$ *Вт/см*^{2}; $q_{m0}=1{,}5$ *1/с*; $x_a=0$

На рис. 3 показано влияние плотности мощности источника и плотности потока частиц на форму и размер ванны расплава и зоны термического влияния для момента времени, когда процесс можно считать установившимся.

Ванна расплава закрашена темно серым цветом. Ширине зоны термического влияния, наблюдающейся экспериментально, соответствует максимальный размер области светло-серого цвета вдоль оси y, определенный по температуре 700 *K*.

Увеличение плотности мощности источника существенно изменяет картину. Увеличение же плотности потока частиц практически не оказывает влияния на качественную картину развития процесса.

На следующем рисунке (рис. 4) представлена зависимость объемной доли образующихся соединений в точке максимальной температуры по оси x от параметров, характеризующих режим наплавки. Зависимость состава покрытия от скорости движения внешнего источника вдоль обрабатываемой поверхности аналогична: чем выше V, тем ниже температура расплава, тем с меньшей вероятностью образуются соединения $CuAl_2$, CuAl.

В результате в процессе электронно-лучевой наплавки образуется либо композиционное покрытые с некоторой объемной долей частиц (зависящей от параметров V, q_0, q_{m0}), внедренных в матрицу, химический состав которой зависит от тех же параметров, либо практически гомогенное покрытие, если частицы растворяются полностью.

Рис. 2. *Распределение: а) объемной доли частиц, б) образующегося соединения, в) материала основы в различные моменты времени t, c: 1) 0,5, 2) 3,2, 3) 4,8, 4) 7 для разных значений плотности мощности источника q_0. V=1 см/с; q_{m0}=1,5 1/с; x_a=0; η_3 – $CuAl_2$; η_4 – Al; η_p – Cu*

Рис. 3. *Влияние плотности мощности источника и плотности потока частиц на форму и размер ванны расплава и зоны термического влияния. Указанные моменты времени соответствуют времени установления квазистационарного режима или превышают его. а) q_0=3,5·10³ Вт/см²; q_{m0}=1,8 1/с; б) q_0=5·10³; q_{m0}=1,8; в) q_0=7·10³; q_{m0}=1,8*

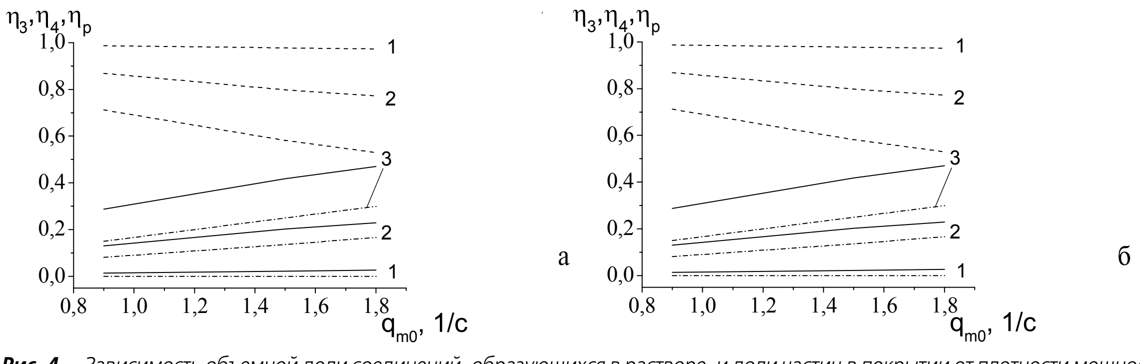


Рис. 4. *Зависимость объемной доли соединений, образующихся в растворе, и доли частиц в покрытии от плотности мощности источника q_0 и плотности потока частиц q_{m0}. Прямые линии η_3 – $CuAl_2$, пунктирные – η_4 – Al; штрихпунктирные – η_p – Cu. а) q_{m0}: 1 – 0,9; 2 – 1,5; 3 – 1,8 1/с; б) q_0: 1 – 3,5·10³; 2 – 5,0·10³; 3 – 7,0·10³ Вт/см²*

Таким образом, в работе предложена модель технологического процесса электронно-лучевой наплавки покрытия с модифицирующими частицами для модельной системы с образованием химических соединений. Впервые теоретически установлена связь фазового и химического состава покрытия с технологическими параметрами, характеризующими режим наплавки. Подобные зависимости наблюдаются и в экспериментальных исследованиях, проводимых на реальных системах [14, 15]. Предложенная модель, совместно с [2, 6, 7, 13], может служить основной для формулировки и решения задачи оптимизации технологии наплавки [1] с целью получения покрытия требуемого фазового и химического состава, которому отвечают заданные физико-механические свойства.

Автор благодарен проф., д.ф.-м.н. А.Г. Князевой за оказанную поддержку в написании и обсуждении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белюк С.И., Панин В.Е. Электронно-лучевая порошковая металлургия в вакууме: оборудование, технология и применение // Физическая мезомеханика. – 2002. – Т. 5. – № 1. – С. 99–104.
2. Князева А.Г., Крюкова О.Н. Моделирование структуры поверхности, формирующейся при электронно-лучевой наплавке покрытий // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № 2. – С. 81–89.
3. Рыкалин Н.Н., Зуев И.В., Углов А.А. Основы электронно-лучевой обработки материалов. – М.: Машиностроение, 1978. – 239 с.
4. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
5. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. – Л.: Химия, 1971. – 248 с.
6. Крюкова О.Н., Князева А.Г., Бакеев Р.А. Численное исследование режимов формирования структуры покрытия в процессе электронно-лучевой наплавки // Abstr. of 12th Intern. Conf. on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials. – Tomsk, 2003. – С. 300–305.
7. Kryukova O.N., Knyazeva A.G. Influence of the Intake Rate of Particles into the Melt on the Structure and Properties of Coating Forming During Electron-beam Surfacing // 7th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, 2004. – P. 183–186.
8. Хансен М, Андерко К. Структуры двойных сплавов: Справочник. – М.: Металлургия, 1962. – 1488 с.
9. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
10. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 472 с.
11. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
12. Найбороденко Ю.С., Левренчук Г.В., Филатов В.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. I. Термодинамический анализ // Порошковая металлургия. – 1982. – № 12. – С. 4–8.
13. Крюкова О. Н., Князева А. Г. Влияние динамики поступления частиц в расплав на фазовую структуру и свойства покрытия, формирующегося в процессе электронно-лучевой наплавки // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спец. выпуск. – Ч. 2. – С. 205–208.
14. Гальченко Н.К., Шиленко А.В., Самарцев В.П., Белюк С.И., Лепакова О.К. Структурообразование в системе Ti-B-Fe под воздействием электронного луча // Сб. статей VI Междунар. конф. по модификации свойств материалов пучками частиц и плазменными потоками. – Томск, 2002. – С. 307–310.
15. Гальченко Н.К., Дампилон Б.В., Белюк С.И. Формирование структуры и свойств металлокерамических покрытий на основе карбонитридов титана // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спец. выпуск. – Ч. 2. – С. 181–184.